

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНАТОВ БАРИЯ $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$

Закирьянов П.О., Иванов И.Л.

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
Екатеринбург, Россия

sub.petr.zakiruanov@gmail.com, ivan.ivanov@urfu.ru

Аннотация. Данная работа посвящена исследованию структурных и электротранспортных свойств цирконата бария, допированного иттрием, являющегося перспективным протон-проводящим электролитом. Методом пиролиза полимерно-солевых композиций синтезированы образцы $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,5$), установлены изменение параметров кристаллической решетки в диапазоне температур от 25 до 1100 °С, рассчитаны энергии активации парциальных проводимостей при различных значениях температуры (от 790 до 1040 °С) в широком диапазоне парциального давления водяного пара ($\lg(p\text{H}_2\text{O}/\text{атм.}) = \text{от } -4; \text{ до } -1,7$) и содержания кислорода ($\lg(p\text{O}_2/\text{атм.}) = \text{от } -20; \text{ до } -0,68$) в атмосфере над образцом.

Ключевые слова: протонный проводник, допированный цирконат бария, парциальная проводимость, энергия активации, коэффициент термического расширения.

STRUCTURE AND ELECTRIC CONDUCTIVITY OF ZIRCONATE BARIUM $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$

Zakiryaynov P.O., Ivanov I.L.

Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin,
Ekaterinburg, Russia

Abstract. This work is devoted to the study of the structural and electrical transport properties of yttrium-doped barium zirconate, which is a promising proton-conducting electrolyte. By the method of pyrolysis of polymer-salt compositions powder samples of $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1; 0.2; 0.5$) were synthesized. The crystal lattice parameters in the temperature range from 25 to 1100 °C was determined. The activation energies of partial conductivities were calculated at different temperature values (from 790 to 1040 °C) in a wide range of partial pressure of water vapor ($\log(p\text{H}_2\text{O} / \text{atm.}) = \text{from } -4; \text{ to } -1.7$) and oxygen content ($\log(p\text{O}_2 / \text{atm.}) = \text{from } -20; \text{ to } -0.68$) in the atmosphere above the sample.

Keywords: proton conductor, doped barium zirconate, partial conductivity, activation energy, thermal expansion coefficient.

Синтез

Образцы цирконата бария, допированного иттрием, изготавливались методом пиролиза полимерно-солевых композиций на основе соответствующих нитратов и глицерина. Полученные порошки перетирали и проводили серию отжигов при 1100 °С в течении 8 часов. Методом РФА установили однофазность всех полученных образцов.

Высокотемпературный рентгеноструктурный анализ

Методом Ритвельда, с применением программного обеспечения Full Prof, установлены значения параметров кристаллической решетки (таблица 1), согласующиеся с литературными данными [1-4].

Таблица 1 – Параметры решетки $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ при 25°C

x	0,1	0,2	0,5
a (Å)	4,20987 ± 0,00008	4,21394 ± 0,00009	4.240679 ± 0,00019

Для сложных оксидов состава $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1; 0,5$) получена серия высокотемпературных рентгенограмм при температурах от 25 до 1100 °С (рисунок 1) на воздухе.

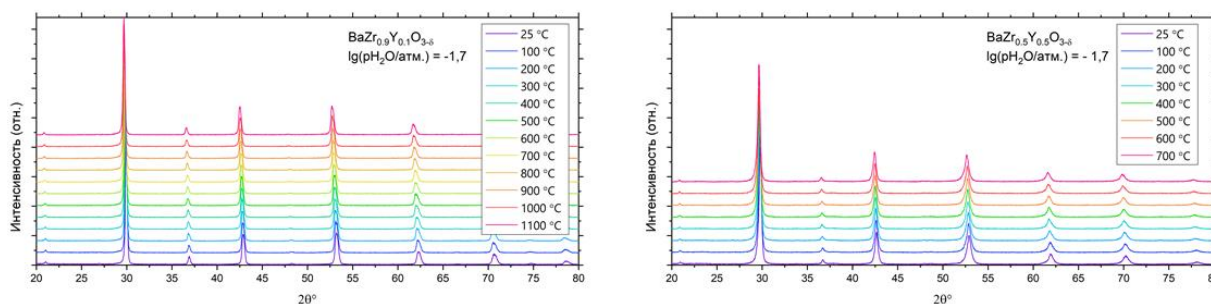


Рисунок 1 – Серия высокотемпературных рентгенограмм для $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1; 0,5$). Медное излучение.

Методом РСА, установлено, что $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1; 0,5$) сохраняет свою пространственную группу во всем диапазоне исследованных температур на воздухе при $\lg(\text{pH}_2\text{O}/\text{атм.}) = -1,7$. Так же для обоих образцов установлено значение параметра кристаллической решетки при каждой температуре (рисунок 2).

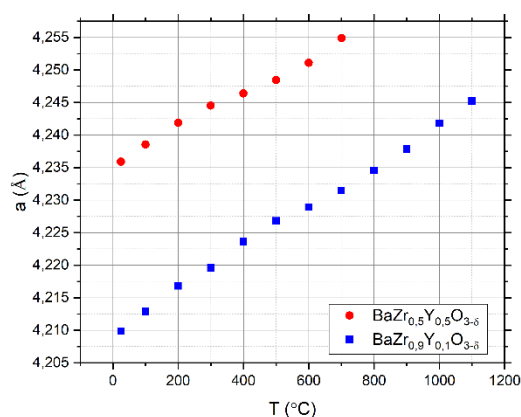


Рисунок 2 – Значение параметра кристаллической решетки $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1; 0,5$) при различных температурах на воздухе при $\lg(p\text{H}_2\text{O}/\text{атм.}) = -1,7$

Установлено наличие двух областей с линейной зависимостью и перегибом между ними. Последний может быть объяснён различным содержанием молекул водяного пара в структуре образца при низких и высоких температурах. Из полученных данных установлены значения коэффициента термического расширения для высокотемпературного и низкотемпературного участка (таблица 2).

Таблица 2 – Рассчитанные значения коэффициента термического расширения для $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaZr}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ при различных температурах

$\text{BaZr}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	
КТР (при $T \leq 200$), K^{-1}	КТР (при $T \geq 800$), K^{-1}
$8,1 \times 10^{-6}$	Не определен
$\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	
КТР (при $T \leq 400$), K^{-1}	КТР (при $T \geq 900$), K^{-1}
$8,5 \times 10^{-6}$	$8,7 \times 10^{-6}$

Полученные значения, согласуются с результатами другой работы ($8,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 100-900 °C) [5] для состава $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

Энергия активации парциальных проводимостей

Для измерений общей электропроводности, полученные образцы

прессовались в бруски размером 28,5×4,1×4,1 мм и отжигались при 1600 °C в течение 8 часов со скоростью нагрева 150 °C/час. Общая электропроводность была измерена четырехконтактным методом на постоянном токе. Измерения проводились при различных значениях температуры (от 790 °C до 1040 °C) и составах атмосферы.

Полученные массивы данных для $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ представлены на рисунке 3

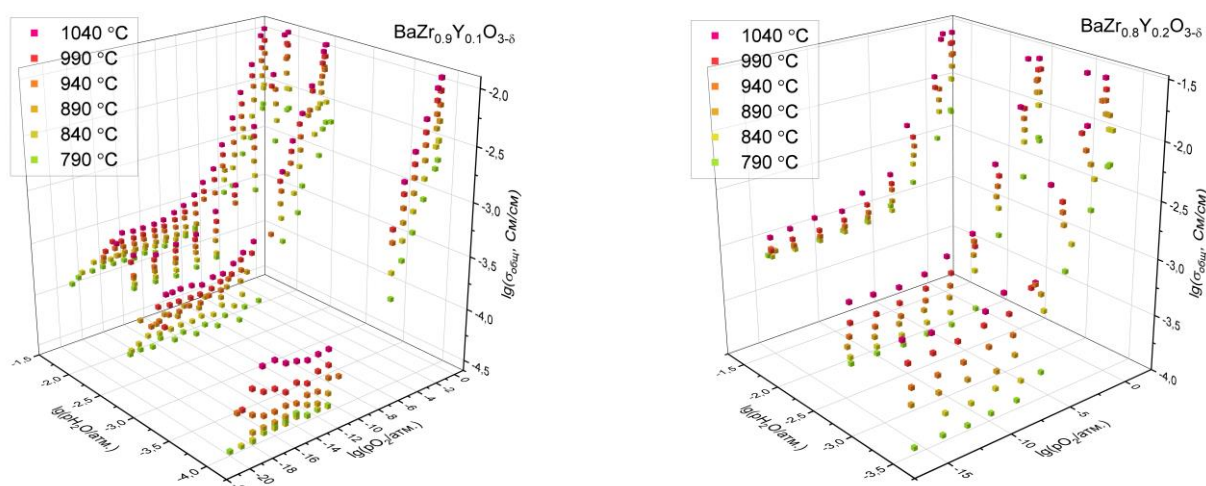


Рисунок 3 – Значение общей электропроводности $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1; 0,2$) от парциального давления кислорода и влажности атмосферы при различных температурах

Используя формулу 1, произвели трехмерный фитинг с применением программного обеспечения Origin Pro и вычислили значения парциальных проводимостей при каждой температуре.

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma'_{\text{дыр}} \times p\text{O}_2^{1/4} + \sigma'_H \times p\text{H}_2\text{O}^{1/2} + \sigma_{\text{к-ион}}. \quad (1)$$

Определен вклад в общую проводимость и установлены числа переноса для каждого типа парциальных проводимостей. В качестве примера, на рисунке 4, представлены результаты для $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при 1040 °C.

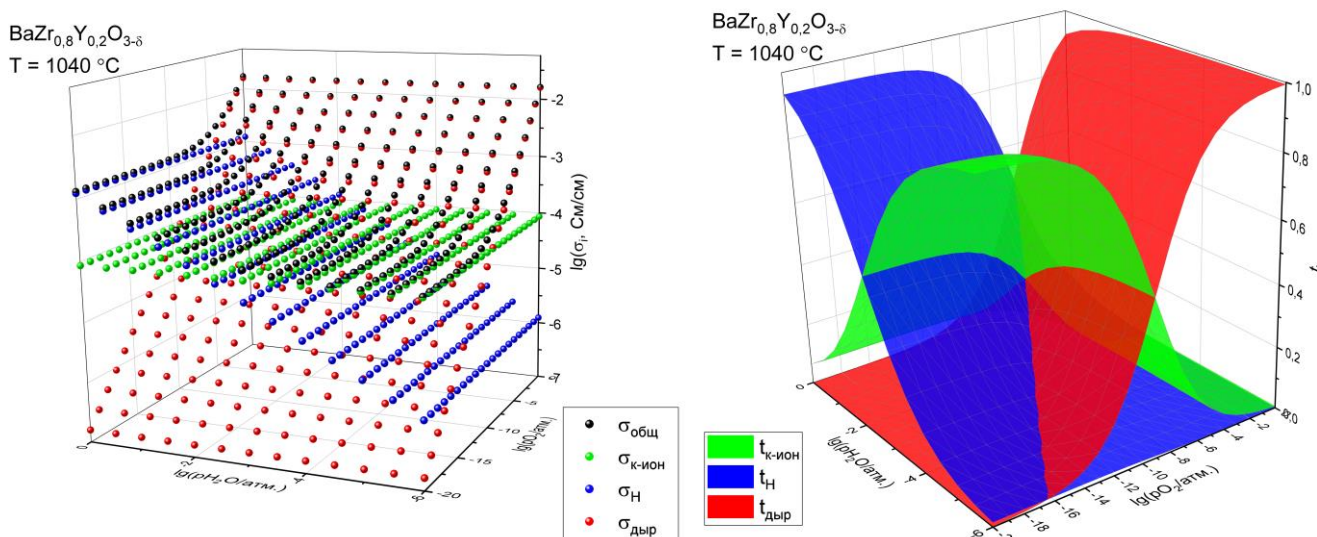


Рисунок 4 – Вклад в общую проводимость и числа переноса для каждого типа парциальных проводимостей $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода и водяного пара в атмосфере над образцом при 1040 °C

Из полученных данных, были установлены энергии активации парциальных проводимостей (таблица 3).

Таблица 3 – Энергии активации парциальных проводимостей $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1; 0,2$)

σ_i	$E_a (\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}), \text{ эВ}$	$E_a (\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}), \text{ эВ}$
$\sigma_{\text{к-ион}}$	1,41	1,40
$\sigma'_{\text{дыр}}$	0,83	0,63
σ'_H	0,17	0,09

Полученные значения, согласуются с результатами другой работы [6], где рассматривался только $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

Выводы

Определены параметры кристаллической решетки $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,5$). Установлено, что кристаллическая решетка $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1; 0,5$) не претерпевает пространственных изменений на интервале температур 25 – 1100 °С для $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ и 25 – 700 °С для $\text{BaZr}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ и установили значения коэффициента термического расширения для указанных соединений.

С применением данных, полученных в широком диапазоне температур, парциальных давлений кислорода и водяного пара, рассчитаны энергии активации кислород-ионной, дырочной и протонной парциальных электропроводностей для $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1; 0,2$).

Библиографический список

1. Балакирева В.Б., Горелов В.П. Синтез и электрофизические свойства твердых протонных электролитов на основе BaZrO_3 // Неорганические материалы, г. Екатеринбург, 2001. – Т. 37, № 5 – С. 636–640.
2. Справочник химика / Редкол.: Никольский Б.П. и др.. — 2-е изд., испр. — М.-Л.: Химия, 1966. — Т. 1. — 416 с.
3. Iguchi F., Tsurui T., Sata N., Nagao Y., Yugami H. The relationship between chemical composition distributions and specific grain boundary conductivity in Y-doped BaZrO_3 proton conductors // Solid State Ionics. – 2009. – V. 180. – P. 563–568
4. Fabbri E., Pergolesi D., Licoccia S., Traversa E. Does the increase in Y-dopant concentration improve the proton conductivity of $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ fuel cell electrolytes? // Solid State Ionics. – 2010. – V. 181. – P. 1043–1051.
5. Andersson A.K.E., Selbach S.M., Knee C.S., Grande T. Chemical expansion due to hydration of proton-conducting perovskite oxide ceramics // Journal of the American Ceramics Society. – 2014. – V. 97, № 8. – P. 2654–2661.
6. Tsvetkov D, Ivanov I, Malyshkin D, Sereda V, Zuev A. Thermoelectric behavior of $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ // Membranes – 2019. – V. 9, № 9. – P. 120.